

FÓSFORO EM SOLOS REPRESENTATIVOS DO ESTADO DA PARAÍBA. I - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E MEDIDAS DO FATOR CAPACIDADE DE FÓSFORO⁽¹⁾

Daise Ribeiro de Farias⁽²⁾, Fábio Henrique Tavares de Oliveira⁽³⁾,
Djail Santos⁽⁴⁾, Jandeilson Alves de Arruda⁽⁵⁾, Ricardo Bezerra
Hoffmann⁽⁵⁾ & Roberto Ferreira Novais⁽⁶⁾

RESUMO

O conhecimento do fator capacidade de P (FCP) dos solos do Estado da Paraíba é importante para tornar mais eficiente a interpretação do teor de P disponível e a recomendação de adubação fosfatada em solos desse Estado. Os objetivos deste trabalho foram avaliar os parâmetros das isotermas de adsorção de P (Langmuir e Freundlich), por meio das técnicas de regressão não linear e de linearização, em amostras de solos do Estado da Paraíba, e verificar a correlação dos valores desses parâmetros com características químicas e físicas desses solos. Foram coletadas amostras de doze solos na camada de 0–30 cm de profundidade, sendo seis solos mais intemperizados e seis menos intemperizados, de modo a ter ampla variação de valores de características físicas e químicas de cada grupo de solos. O modelo hiperbólico da isoterma de Langmuir foi ajustado por meio da técnica de regressão não linear (região única) e por meio da técnica de linearização (região única e segunda região). Foram realizadas análises de correlação entre os valores dos parâmetros das isotermas e características do solo que refletem o FCP. Em todos os solos, o modelo ajustado por meio da técnica de regressão não linear apresentou melhor ajuste aos dados observados, em comparação ao mesmo modelo ajustado por meio da técnica de linearização. No grupo de solos mais intemperizados, os

⁽¹⁾ Parte da dissertação de mestrado do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal da Paraíba – UFPB. Trabalho financiado pelo CNPq. Recebido para publicação em abril de 2008 e aprovado em março de 2009.

⁽²⁾ Professora Substituta do Departamento de Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. CEP 58109-753 Campina Grande (PB). E-mail: daise_cca@yahoo.com.br

⁽³⁾ Professor Adjunto do Departamento de Ciências Ambientais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA. CEP 59625-900 Mossoró (RN). E-mail: fabio@ufersa.edu.br

⁽⁴⁾ Professor adjunto do Departamento de Solos e Engenharia Rural do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba – UFPB. CEP 58.397-000 Areia (PB). E-mail: santosdj@cca.ufpb.br

⁽⁵⁾ Pós-Graduando do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG). E-mail: jandeilson_agro@yahoo.com.br; ricardobhs@hotmail.com

⁽⁶⁾ Professor Titular do Departamento de Solos, UFV. E-mail: rfnovais@ufv.br

valores de capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP) apresentaram correlação elevada com os valores de P remanescente ($r = -0,95^{**}$), teor de oxi-hidróxidos de Fe ($r = 0,90^{**}$) e equivalente de umidade ($r = 0,88^{**}$), mas não se correlacionaram com o teor de argila ($r = 0,64^{ns}$). Dentro do grupo de solos menos intemperizados, os valores de CMAP correlacionaram-se com os valores de P remanescente ($r = -0,99^{**}$), equivalente de umidade ($r = 0,93^{**}$) e teor de argila ($r = 0,97^{**}$), mas não se correlacionaram com o teor de oxi-hidróxidos de Fe livre ($r = 0,10^{ns}$).

Termos de indexação: adsorção de fósforo, Langmuir, Freundlich, poder tampão de fosfato.

SUMMARY: *PHOSPHORUS IN REPRESENTATIVE SOILS OF THE STATE OF PARAÍBA. I—ADSORPTION ISOTHERMS AND INDICATORS OF THE PHOSPHORUS CAPACITY FACTOR*

*Knowledge on the phosphorus capacity factor (PCF) of soils of the state of Paraíba is important to improve the interpretation of the available phosphorus (P) content and the recommendation of phosphate fertilization in soils of the State. The objective of this study was to evaluate the parameters of P adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) by the techniques of non-linear regression and linearization, in soil samples of the state of Paraíba, and to correlate the values of these parameters with chemical and physical soil properties. Samples of 12 representative soils of the state of Paraíba were collected in the 0–30 cm layer (six soils with a higher and six with a lower weathering degree), with a wide variation of values of physical and chemical properties within each group of six soils. The hyperbolic model of the Langmuir isotherm was adjusted by the technique of non-linear regression (single region) and of linearization (first region and second region). Correlation analyses were performed with the values of isotherm parameters and soil properties that reflect the FCP. In all soils, the model adjusted by non-linear regression fitted the data best, in comparison with the same model adjusted by linearization. In the most weathered soil group, the values of maximum adsorption capacity of phosphate (CMAP) were highly correlated with the contents of remaining (equilibrium) phosphorus ($r = -0.95^{**}$), free Fe oxyhydroxides ($r = 0.90^{**}$) and water retention ($r = 0.88^{**}$), but did not correlate with the clay content ($r = 0.64^{ns}$). Within the group of less weathered soils, the CMAP values were correlated with the contents of equilibrium phosphorus ($r = -0.99^{**}$), water retention ($r = 0.93^{**}$) and clay content ($r = 0.97^{**}$), but did not correlate with free Fe oxyhydroxides ($r = 0.10^{ns}$).*

Index terms: phosphorus adsorption, Langmuir's isotherm, phosphate buffer power.

INTRODUÇÃO

O solo pode ser fonte ou dreno de P, quando apresenta boa capacidade de suprimento ou quando compete fortemente com as plantas, fixando grande parte do P adicionado. Com o aumento do intemperismo, os solos mudam gradualmente sua característica de fonte para a de dreno, tornando-se mais eletropositivos e com grande capacidade de adsorver ânions, como os fosfatos. Nesse contexto, destacam-se os Latossolos bastante intemperizados, ácidos e, de modo geral, pobres em P disponível. Latossolos argilosos do Cerrado brasileiro podem adsorver mais de 2 mg g⁻¹ de P, o que equivale a 4.000 kg ha⁻¹ de P, ou a 9.200 kg ha⁻¹ de P₂O₅, na camada de 0-20 cm de profundidade. Metade desse valor pode ser fixada (P não-lábil) em apenas um mês de contato do P com o solo (Novais & Smyth, 1999).

A adsorção de P é um fenômeno comum a todos os solos. Na Paraíba, encontram-se desde solos menos intemperizados, como os Neossolos Litólicos, até aqueles muito intemperizados, como os Latossolos (Brasil, 1972), com diferentes capacidades de adsorção de P. Quando se adiciona uma dose de P ao solo, imediatamente começam as reações de adsorção e de precipitação. Uma parte do P é adsorvida por minerais secundários da fração argila (principalmente oxi-hidróxidos de Fe e de Al), e outra parte precipita com íons de Fe e de Al na solução do solo. Em solos menos intemperizados e de pH entre neutro e alcalino, a exemplo de muitos solos do semiárido nordestino, parte desse P adicionado é adsorvida à superfície de minerais secundários da fração argila (com maior presença de minerais do tipo 2:1 e baixo teor de oxi-hidróxidos de Fe e de Al) e parte precipita com o Ca²⁺ da solução do solo.

Muitos são os trabalhos na literatura que utilizam isotermas de adsorção para estudar o fenômeno de fixação (adsorção e, ou, precipitação) de P nos mais variados tipos de solos (Kuo, 1990; Boschetti et al., 1998; Pereira & Faria, 1998; Falcão & Silva, 2004; Rolim Neto et al., 2004; Moreira et al., 2006). Essas isotermas descrevem as relações entre o teor de determinado elemento químico adsorvido e sua concentração remanescente na solução de equilíbrio (McBride, 1994; Novais & Smyth, 1999; Dias et al., 2001).

Dentre as isotermas de adsorção mais utilizadas, destaca-se a de Langmuir. Esta equação tornou-se mais atrativa por permitir a estimativa de um parâmetro quantitativo, a capacidade máxima de adsorção de fosfato pelo solo, e um qualitativo que expressa a constante relacionada com a energia de adsorção (Soares et al., 2006). Olsen & Watanabe (1957) foram os primeiros a utilizar a equação de Langmuir para descrever a adsorção de fosfato em solos.

A isoterma de Langmuir é uma função hiperbólica descrita pela equação $Q = abC/(1 + aC)$, em que C é a concentração de P na solução de equilíbrio (mg L^{-1}), Q é a quantidade de P adsorvido ao solo (mg g^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção de P (mg g^{-1}) e a é a constante relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}) de P ao solo.

Outra isoterma utilizada para descrever a adsorção de P no solo é a de Freundlich, na qual a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície é coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (energia de adsorção constante). A equação de Freundlich aplica-se bem a sólidos com propriedade de superfícies heterogêneas (Stumm, 1992). Sua forma exponencial é $Q = kC^{1/n}$, utilizada para calcular os valores n e k (Soares et al., 2006).

Estudos têm relacionado a CMAP dos solos com o teor de argila e à superfície específica (Singh & Gilkes, 1991; Moughli et al., 1993; Pereira & Faria, 1998; Valladares et al., 2003; Rolim Neto et al., 2004), ao pH (Ernani et al., 1996; Pereira & Faria, 1998; Sato & Comerford, 2005), ao teor de matéria orgânica (Guilherme et al., 1993; Hepper et al., 1995; Berton & Pratt, 1997; Andrade et al., 2003; Moreira et al., 2006), ao Al trocável (Singh et al., 1983; Pereira & Faria, 1998; Falcão & Silva, 2004) e ao equivalente de umidade (Muniz et al., 1987). Estudando a adsorção de P em Latossolos com diferentes mineralogias, Motta et al. (2002) constataram que não houve correlação significativa entre o teor de argila e a CMAP. Nesse caso, predomina a influência da mineralogia da fração argila dos solos na adsorção de P, que aumenta com o caráter oxidico dos solos. Boschetti et al. (1998) não encontraram correlação significativa entre o teor de argila e a constante relacionada com a energia de adsorção de P.

É conveniente ressaltar que quase todos os trabalhos de adsorção de P realizados no Brasil são

voltados para solos mais intemperizados do centro-sul do país e da região amazônica (Novais & Smyth, 1999; Motta et al., 2002; Falcão & Silva, 2004; Rolim Neto et al., 2004), como os Latossolos. No Nordeste, citam-se os estudos de Godinho et al. (1997); Moreira et al. (2006). Não há relato de trabalho dessa natureza em solos da Paraíba, onde ocorre grande variação de solos.

Os objetivos deste trabalho foram avaliar os parâmetros das isotermas de adsorção de P (Langmuir e Freundlich), por meio das técnicas de regressão não linear e de linearização, em amostras de solos do Estado da Paraíba, e verificar a correlação dos valores desses parâmetros com características químicas e físicas desses solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras da camada de 0–30 cm de profundidade de doze solos pertencentes ao Banco de Solos Representativos do Estado da Paraíba, sendo seis mais intemperizados ($K_i \leq 2,46$) e seis menos intemperizados ($K_i > 2,46$), representando 11 subordens do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Oliveira et al., 2006). Dentro de cada grupo, os solos apresentavam ampla variação de características químicas, físicas e mineralógicas. As amostras foram destorroadas, secas ao ar, passadas por peneira de 2 mm de malha e caracterizadas química e fisicamente (Quadro 1), conforme Embrapa (1997). O P remanescente (P-rem) foi determinado após agitação das amostras de solo durante 5 min com uma solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} contendo 60 mg L^{-1} de P e deixadas em repouso para decantação durante 16 h (Alvarez V. et al., 2000).

As concentrações de P das soluções de equilíbrio utilizadas para o ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich foram baseadas nos valores de P-rem dos solos (Alvarez V. et al., 2000) e corresponderam a 0; 4; 8; 12; 20; 30; 40; 50; 60; 70; e 80 mg L^{-1} de P para os solos com P-rem entre 30 e 44 mg L^{-1} , e a 0; 5; 10; 15; 25; 35; 50; 65; 80; 95; e 110 mg L^{-1} para os solos com P-rem entre 19 e 30 mg L^{-1} . Foram pesadas amostras de solo correspondentes a um volume de 2,5 cm^3 e adicionadas em erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionaram-se 25 mL da solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , contendo P de acordo com as concentrações já mencionadas. Após agitação horizontal por 24 h, as suspensões foram centrifugadas a 3.000 rpm durante 5 min e, em seguida, filtradas. O teor de P na solução de equilíbrio (sobrenadante) foi determinado por colorimetria (Braga & Defelipo, 1974). A quantidade de P adsorvida ao solo foi estimada pela diferença entre o valor da concentração de P na solução de equilíbrio e o de P adicionado. Esse procedimento foi repetido três vezes.

Obtidas as quantidades de P adsorvida a cada solo como variável da concentração de P da solução de

Quadro 1. Características químicas, físicas e mineralógicas das amostras dos doze solos representativos do Estado da Paraíba⁽¹⁾

Característica	Solo ⁽²⁾											
	Mais intemperizado						Menos intemperizado					
	PA	PAC	PVe	PVA	LA	PVd	RR	RL	TX	SX	RY	VX
pH (H ₂ O)	5,9	4,4	6,3	5,5	5,9	5,0	7,0	6,2	6,2	7,2	7,3	8,4
C orgânico (g kg ⁻¹)	3,5	10,7	9,0	10,7	5,9	8,0	3,4	3,8	7,6	4,3	8,9	3,7
P-rem (mg L ⁻¹) ⁽³⁾	45	47	35	28	44	28	54	45	41	37	44	25
P-Mehlich-1 (mg dm ⁻³)	1,52	3,59	6,80	2,63	11,42	2,32	24,07	4,31	4,35	21,58	144,33	19,77
K ⁺ (mmol _c dm ⁻³)	0,4	1,0	3,9	2,4	1,8	1,9	1,8	1,9	6,4	2,1	6,0	6,9
Ca ²⁺ (mmol _c dm ⁻³)	6,0	8,0	54,0	11,0	16,0	19,0	18,0	20,0	61,0	122,0	110,0	291,0
Mg ²⁺ (mmol _c dm ⁻³)	4,0	6,0	18,0	13,0	11,5	8,0	9,0	11,0	40,0	56,0	40,0	104,0
Na ⁺ (mmol _c dm ⁻³)	0,2	0,5	0,4	0,4	1,1	0,4	0,2	2,5	1,0	3,0	0,9	21,9
Al ³⁺ (mmol _c dm ⁻³)	1,1	9,6	0,0	3,2	0,0	3,2	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
(H + Al) (mmol _c dm ⁻³)	16,8	56,7	27,5	55,0	21,4	42,8	10,7	22,9	29,0	15,3	12,2	7,6
CTC efetiva (mmol _c dm ⁻³)	11,7	24,9	76,3	30,0	30,4	32,4	29,0	35,9	108,9	183,1	156,9	423,7
CTC a pH 7 (mmol _c dm ⁻³)	27,4	72,0	103,8	81,8	51,8	72,0	39,7	58,3	137,4	198,4	169,1	431,3
Sat. por bases (%)	39	21	74	33	59	41	73	61	79	92	93	98
Sat. por alumínio (%)	9	39	0	11	0	10	0	1	0	0	0	0
Areia grossa (g kg ⁻¹)	520	590	300	530	450	210	610	430	460	330	160	130
Areia fina (g kg ⁻¹)	360	250	280	130	200	280	280	380	210	310	290	90
Silte (g kg ⁻¹)	30	40	240	110	60	130	80	110	190	170	350	350
Argila (g kg ⁻¹)	90	120	180	230	290	380	30	80	140	190	200	430
Dens. do solo (g cm ⁻³)	1,47	1,48	1,44	1,36	1,35	1,28	1,67	1,54	1,42	1,43	1,34	1,29
Dens. de partículas (g cm ⁻³)	2,80	2,79	2,65	2,60	2,67	2,80	2,96	2,82	2,73	2,78	2,69	2,65
Porosidade (cm ³ cm ⁻³)	0,48	0,47	0,46	0,48	0,49	0,54	0,44	0,45	0,48	0,49	0,50	0,51
Equiv. de umidade (kg kg ⁻¹)	0,078	0,066	0,126	0,129	0,122	0,184	0,046	0,064	0,118	0,149	0,195	0,346
Fe _d ⁽⁴⁾ (g kg ⁻¹)	2,34	1,32	4,01	2,84	2,71	5,60	1,04	1,11	1,32	3,16	1,64	0,96
Índice Ki (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	1,72	1,92	2,11	2,46	2,16	2,25	2,17	2,93	3,42	4,21	3,20	4,52
Minerais predominantes na fração argila ⁽⁵⁾	Ct, Gb, Gt	Ct, Gt	Ct, Gt, Mi, (2:1)	Ct, Gt	Ct, Gt	Ct, Gt, Mi, Hm	Ct, Mi, Qz, (2:1)	Mi, Ct, (2:1)	Ct, Mi, (2:1), Fp	(2:1), Mi, Ct, Gt	Mi, Ct, (2:1)	(2:1), Qz, Mi

⁽¹⁾ Análises químicas, físicas e mineralógicas realizadas conforme métodos apresentadas em Embrapa (1997). ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006): PA: Argissolo Amarelo; PAC: Argissolo Acinzentado; PVe: Argissolo Vermelho eutrófico; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo; LA: Latossolo Amarelo; PVd: Argissolo Vermelho distrófico; RR: Neossolo Regolítico; RL: Neossolo Litólico; TX: Luvisso Háplico; SX: Planossolo Háplico; RY: Neossolo Flúvico; VX: Vertissolo Háplico. ⁽³⁾ Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000). ⁽⁴⁾ Óxido de ferro livre extraído por ditionito-citrato-bicarbonato. ⁽⁵⁾ Ct: caulinita; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Mi: mica; (2:1): argilomineral tipo 2:1; Hm: hematita; Qz: quartzo; Fp: feldspatos.

equilíbrio, ajustaram-se as isotermas de Langmuir e Freundlich por meio de regressão não linear (região única). Os parâmetros da isoterma de Langmuir também foram estimados por meio da linearização do modelo hiperbólico, considerando-se a região II de adsorção, bem como a região única (Alvarez V. & Fonseca, 1990; Novais & Smyth, 1999). Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram correlacionados com características químicas e físicas dos solos, considerando-se todos os solos e os grupos de solos mais e menos intemperizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva com os valores estimados de adsorção de P a partir da regressão não linear aproximou-se mais daquela dos valores observados do que as curvas com os valores estimados de adsorção de P a partir da linearização do modelo hiperbólico da isoterma de

Langmuir, tanto para os solos mais intemperizados (Figura 1) quanto para os menos intemperizados (Figura 2). Em todos os solos, a diferença entre essas duas técnicas de ajuste foi maior para as concentrações de equilíbrio mais elevadas, de modo que a CMAP estimada pela linearização foi menor que a estimada pela regressão não linear (Quadro 2). Quando se utilizou a técnica de linearização, o modelo ajustado para a segunda região de adsorção foi muito semelhante ao ajustado para uma única região de adsorção (Figuras 1 e 2).

A técnica de linearização para estimar os parâmetros da isoterma de Langmuir apresenta vários inconvenientes que podem levar a erros nas suas estimativas (Bahia Filho, 1982; Harter, 1984; Taylor et al., 1996; Novais & Smyth, 1999). Com a evolução da informática, vários softwares podem ser usados para ajustar o modelo hiperbólico da isoterma de Langmuir e também o modelo exponencial da isoterma de Freundlich, com estimativas mais exatas desses parâmetros.

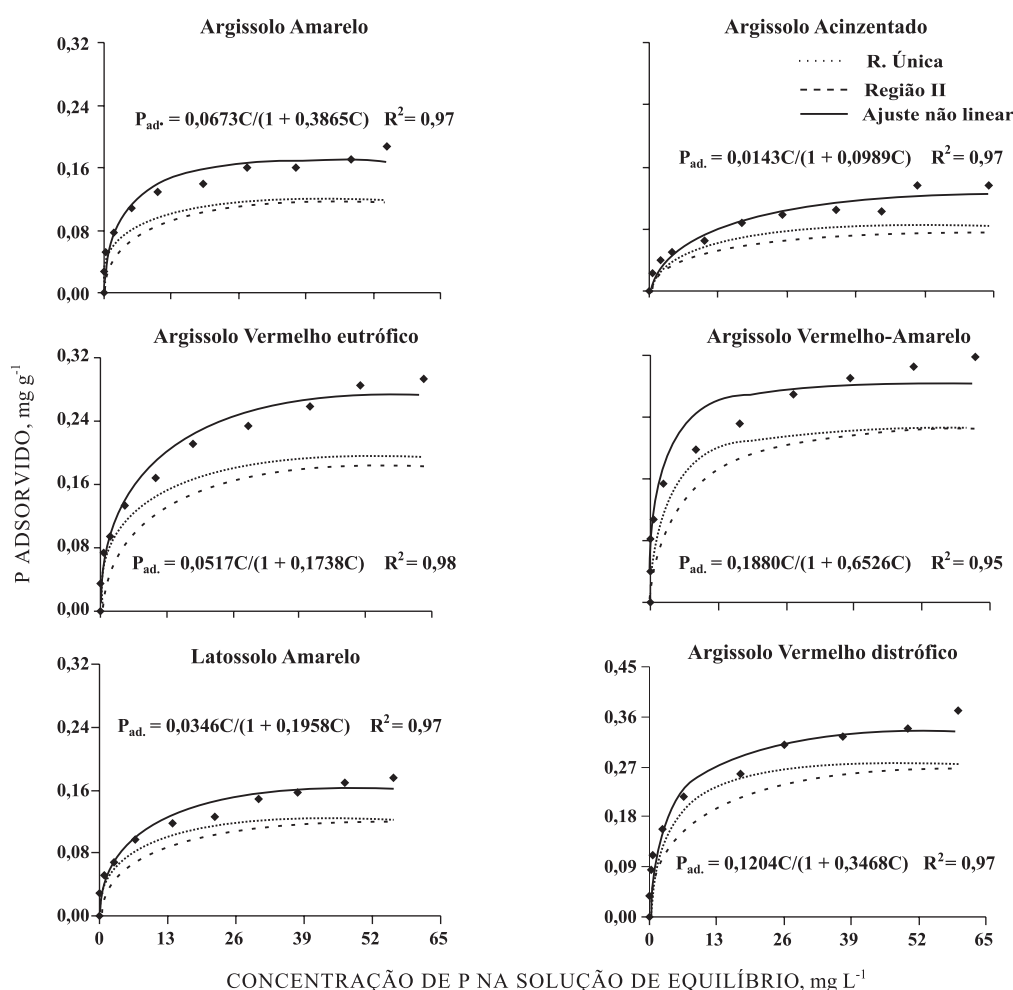


Figura 1. Ajuste do modelo hiperbólico da isoterma de adsorção de Langmuir por meio de ajuste de regressão não linear e da linearização do modelo hiperbólico (região única e região II), para a quantidade de P adsorvida ($P_{ad.}$) nos solos mais intemperizados representativos do Estado da Paraíba, como variável da concentração de P na solução de equilíbrio (C).

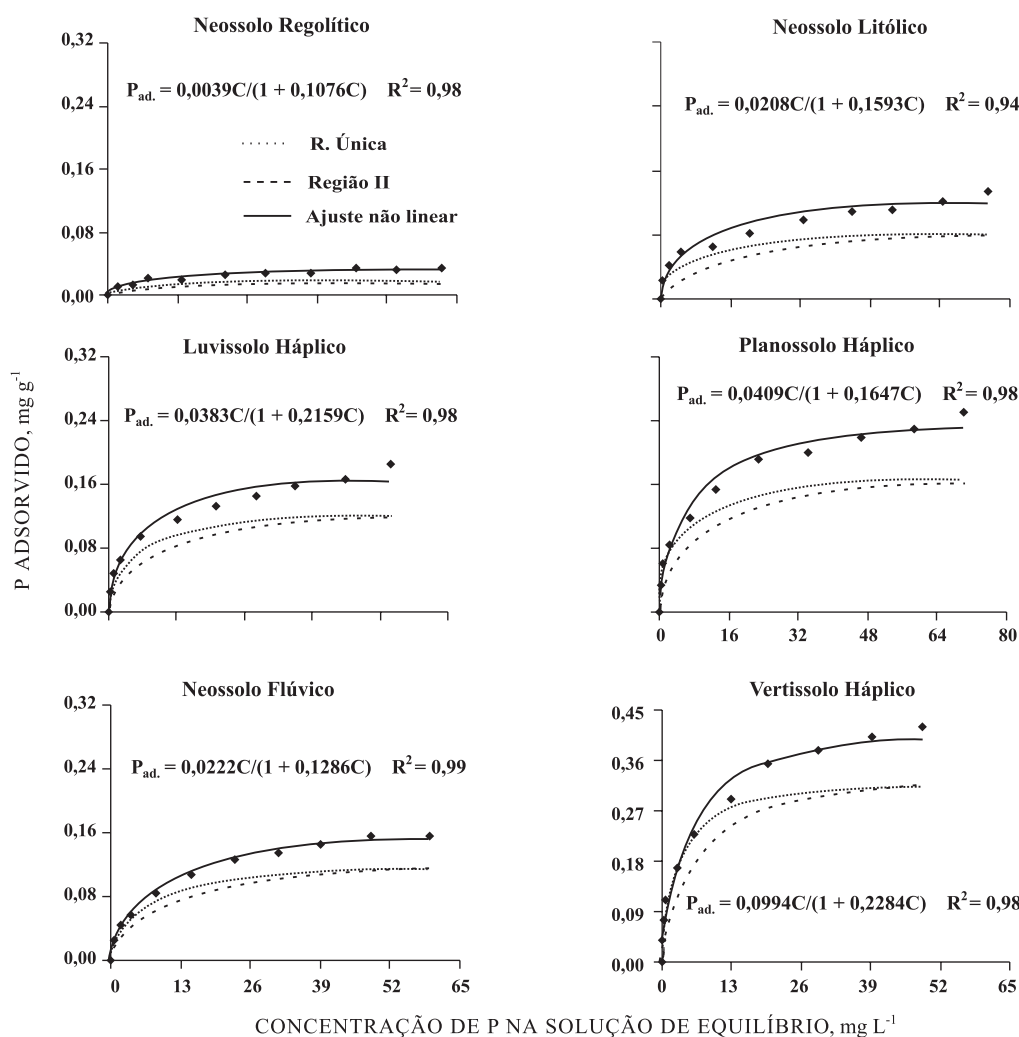


Figura 2. Ajuste do modelo hiperbólico da isoterma de adsorção de Langmuir por meio de ajuste de regressão não linear e da linearização do modelo hiperbólico (região única e região II), para a quantidade de P adsorvida ($P_{ad.}$) nos solos menos intemperizados representativos do Estado da Paraíba como variável da concentração de P na solução de equilíbrio (C).

No quadro 2, são apresentados dados referentes à CMAP e à constante relacionada com a energia de adsorção, obtidas tanto pelo método de regressão não linear como pela linearização do modelo hiperbólico da isoterma de Langmuir, considerando, neste último caso, a segunda região como uma única região de adsorção de P. Também se encontram no quadro 2 os valores das constantes k e n da isoterma de Freundlich, obtidas por meio do método de regressão não linear e da linearização do modelo exponencial da isoterma de Freundlich, por meio dos quais obtiveram-se valores muito semelhantes principalmente para a constante k.

Os valores de CMAP pelo método da linearização considerando a segunda região e uma única região de adsorção foram semelhantes (Quadro 2). Entretanto, quando comparada com o método da regressão não linear, a linearização da segunda região de adsorção

subestimou, em média, os valores de CMAP em 33 % nos solos mais intemperizados e em 31 % nos solos menos intemperizados. Avaliando-se o grupo de solos mais intemperizados, os valores de CMAP subestimados variaram de 21 % no solo PVD a 73 % no solo PAC. No grupo de solos menos intemperizados, a diferença chegou a 23 % no VX e 91 % no RR (Quadro 2). Nesse sentido, a estimativa da CMAP por meio da linearização, considerando a segunda região de adsorção, pode levar a erros consideráveis nos solos de menor CMAP, como é o caso dos solos PAC e RR (Quadro 2).

Quanto à constante relacionada com a energia de adsorção, os valores estimados pelo método da regressão não linear aproximaram-se mais dos valores estimados pelo método da linearização, considerando uma única região do que dos valores estimados quando do uso da segunda região, com a qual obtiveram-se

Quadro 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich de amostras de solos representativos do Estado da Paraíba, estimados por meio de ajuste de regressão não linear e da linearização

Solo ⁽¹⁾	CMAP ⁽²⁾			a ⁽²⁾			k ⁽³⁾		n ⁽³⁾	
	RNL ⁽⁴⁾	LIN-II ⁽⁵⁾	LIN-U ⁽⁶⁾	RNL	LIN-II	LIN-U	RNL	LIN ⁽⁷⁾	RNL	LIN
	mg g ⁻¹			L mg ⁻¹						
	Solos mais intemperizados									
PA	0,1742	0,1255	0,1228	0,3865	0,2136	0,4169	0,0690	0,0665	4,1138	3,8971
PAC	0,1448	0,0835	0,0937	0,0989	0,1359	0,1429	0,0283	0,0283	2,6522	2,6567
PVe	0,2972	0,2063	0,2056	0,1738	0,1400	0,2464	0,0822	0,0846	3,2234	3,3411
PVA	0,2880	0,2436	0,2337	0,6526	0,1941	0,4308	0,1173	0,1102	4,0838	3,7369
LA	0,1768	0,1294	0,1309	0,1958	0,1724	0,2644	0,0533	0,0616	3,3762	4,1135
PVd	0,3473	0,2877	0,2821	0,3468	0,1985	0,3941	0,1242	0,1208	3,7693	3,6232
Média	0,2381	0,1793	0,1781	0,3091	0,1758	0,3159	0,0791	0,0787	3,5365	3,5614
CV(%)	35	44	41	65	18	37	47	43	16	14
	Solos menos intemperizados									
RR	0,0360	0,0188	0,0215	0,1076	0,1532	0,1256	0,0084	0,0078	3,0603	2,8843
RL	0,1305	0,0973	0,0857	0,1593	0,0747	0,1940	0,0349	0,0368	3,1542	3,3367
TX	0,1776	0,1362	0,1279	0,2159	0,1211	0,2503	0,0501	0,0473	3,1052	2,9214
SX	0,2486	0,1825	0,1742	0,1647	0,1123	0,2161	0,0662	0,0606	3,1885	2,9231
RY	0,1728	0,1290	0,1241	0,1286	0,1185	0,1834	0,0382	0,0333	2,7765	2,4679
VX	0,4353	0,3531	0,3289	0,2284	0,1746	0,3883	0,1313	0,1319	3,2428	3,2949
Média	0,2001	0,1528	0,1437	0,1674	0,1257	0,2263	0,0549	0,0530	3,0879	2,9714
CV(%)	67	73	72	28	28	40	77	80	5	11

⁽¹⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006): PA: Argissolo Amarelo; PAC: Argissolo Acinzentado; PVe: Argissolo Vermelho eutrófico; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo; LA: Latossolo Amarelo; PVd: Argissolo Vermelho distrófico; RR: Neossolo Regolítico; RL: Neossolo Litólico; TX: Luvisso Háplico; SX: Planossolo Háplico; RY: Neossolo Flúvico; VX: Vertissolo Háplico. ⁽²⁾ Parâmetros da isoterma de Langmuir: CMAP: capacidade máxima de adsorção de P; a = constante relacionada à energia de adsorção de P ao solo. ⁽³⁾ Constantes da isoterma de Freundlich. ⁽⁴⁾ RNL: Regressão não linear. ⁽⁵⁾ LIN-II: Linearização considerando a segunda região de adsorção. ⁽⁶⁾ LIN-U: Linearização considerando uma única região de adsorção. ⁽⁷⁾ LIN: Linearização.

valores muito baixos, especialmente nos solos PA, PVA, PVd, RL e TX, com percentuais de diferença de 81, 236, 75, 113 e 78 %, respectivamente, tomando-se como referência o ajuste da regressão não linear. Em virtude de o ajuste do modelo hiperbólico da isoterma de Langmuir por meio da técnica de regressão não linear ter se mostrado mais eficiente que os outros dois modelos, os resultados serão discutidos com base nos parâmetros obtidos com tal método. O mesmo se aplica para os parâmetros da isoterma de Freundlich.

Os valores de CMAP variaram de 0,1448 a 0,3473 mg g⁻¹ nos solos mais intemperizados e de 0,0360 a 0,4353 mg g⁻¹ nos solos menos intemperizados (Quadro 2). Esses resultados apresentam similaridade com aqueles encontrados por Moreira et al. (2006) em quatro solos (Cambissolo Háplico, Argissolo Vermelho-Amarelo, Neossolo Regolítico e Latossolo Vermelho-Amarelo) de diferentes regiões do Estado do Ceará, com valores de CMAP variando de 0,1099 a 0,3448 mg g⁻¹.

Dentro do grupo de solos menos intemperizados, o VX foi o que mais adsorveu P. Os teores elevados de Ca²⁺ associados ao pH alcalino podem ter favorecido a formação de precipitados nesse solo, justificando, provavelmente, seu maior valor de CMAP em relação aos solos mais intemperizados (Quadro 2). O SX foi o

segundo solo menos intemperizado que mais adsorveu P, possivelmente devido à maior quantidade de oxi-hidróxidos de Fe livres neste solo em relação aos demais (Quadro 1). O solo TX foi o terceiro que mais adsorveu P, seguido por RY, que, embora tenha mais argila em relação ao TX, não adsorveu tanto P como era esperado, possivelmente em razão do teor elevado de P disponível.

Estudando a adsorção de P em amostras de quinze solos da região semiárida do Nordeste brasileiro, sendo nove solos alcalinos, cinco levemente ácidos e um neutro, Pereira & Faria (1998) encontraram grande variação entre os valores de CMAP (0,1240 a 0,8050 mg g⁻¹). Esses autores observaram que tais valores foram maiores nos solos alcalinos e menores nos solos levemente ácidos. De acordo com Sposito (1984), a precipitação e a adsorção são mecanismos de retenção de P pelo solo de difícil distinção, não diferenciados pelos modelos matemáticos.

Pelos valores de P-rem (Quadro 1) e de CMAP (Quadro 2) encontrados, infere-se que o fator capacidade de P (FCP) na camada de 0 a 30 cm dos solos do Estado da Paraíba não é tão grande e não apresenta variação muito elevada entre os solos, o que simplificaria a interpretação das análises de solos para P no Estado, onde se usa o extrator Mehlich-1 (extrator sensível ao FCP) para avaliar o P disponível do solo.

Muitos autores consideram que o teor de argila é o principal responsável por variações do FCP dos solos (López Camelo et al., 1984; Mendoza, 1986; Singh & Gilkes, 1991; Moughli et al., 1993). É comum encontrar na literatura correlação significativa e positiva entre o teor de argila e a CMAP dos solos (Muniz et al., 1987; Tucci, 1991; Silva, 1999; Novais & Smyth, 1999; Lima, 2001; Valladares et al., 2003; Falcão & Silva, 2004). Neste trabalho, os teores de argila não se correlacionaram com os valores de CMAP e de P-rem para o grupo de solos mais intemperizados (Quadro 3), sugerindo maior influência da qualidade mineralógica da fração argila desses solos, em detrimento de seu teor, sobre os valores de CMAP e de P-rem, conforme relatado em trabalhos de Bahia Filho (1982), Tucci (1991), Agbenin (2003), Rolim Neto et al. (2004) e Moreira et al. (2006). Embora não se tenha correlacionado com o teor de argila, a CMAP apresentou correlação altamente significativa com o P-rem ($r = -0,95^{**}$), a constante k da isoterma de Freundlich ($r = 0,91^{**}$), o equivalente de umidade ($r = 0,88^{**}$) e o teor de oxi-hidróxidos de Fe livres ($r = 0,90^{**}$). Dentro do grupo de solos menos intemperizados, os valores de CMAP (Quadro 2) correlacionaram-se (Quadro 3), positivamente, com o teor de argila ($r = 0,97^{**}$), a constante relacionada com a energia de adsorção

($r = 0,77^*$), a constante k da isoterma de Freundlich ($r = 0,99^{**}$), o equivalente de umidade ($r = 0,93^{**}$) e negativamente com o P-rem ($r = -0,99^{**}$). Quando a análise de correlação foi feita considerando todos os solos, os teores de argila apresentaram boa correlação (Quadro 3) com os valores de CMAP ($r = 0,86^{**}$), constante k da isoterma de Freundlich ($r = 0,81^{**}$) e P-rem ($r = -0,82^{**}$), ao contrário do que foi observado para o grupo de solos mais intemperizados.

Quando avaliado dentro do grupo de solos mais intemperizados, o teor de oxi-hidróxidos de Fe livres correlacionou-se significativamente com o teor de argila ($r = 0,76^*$), a constante k da isoterma de Freundlich ($r = 0,78^*$), a CMAP ($r = 0,90^{**}$), o P-rem ($r = -0,76^*$) e o equivalente de umidade ($r = 0,93^{**}$), comprovando sua importância e eficácia no processo de adsorção de P nesses solos. Não foi encontrada correlação significativa entre o teor de Fe livre e as características que refletem o FCP dentro do grupo de solos menos intemperizados. Essa variável tem, em geral, participação decisiva na adsorção de P, apresentando correlação significativa com a CMAP em diversos trabalhos (Rolim Neto et al., 2004; Moreira et al., 2006). O equivalente de umidade correlacionou-se significativamente com a maioria das

Quadro 3. Coeficientes de correlação linear simples (r) entre parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich e características do solo que refletem o fator capacidade de fósforo

Variável	CMAP ⁽¹⁾	a ⁽¹⁾	k ⁽²⁾	n ⁽²⁾	EU ⁽³⁾	Fe _d ⁽⁴⁾	P-rem ⁽⁵⁾
Solos mais intemperizados							
Argila	0,64 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,60 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,92 ^{**}	0,76 [*]	-0,63 ^{ns}
P-rem	-0,95 ^{**}	-0,63 ^{ns}	-0,95 ^{**}	-0,48 ^{ns}	-0,83 ^{**}	-0,76 [*]	-
Fe _d	0,90 ^{**}	0,16 ^{ns}	0,78 [*]	0,32 ^{ns}	0,93 ^{**}	-	-
EU	0,88 ^{**}	0,30 ^{ns}	0,82 ^{**}	0,35 ^{ns}	-	-	-
n	0,38 ^{ns}	0,86 ^{**}	0,70 [*]	-	-	-	-
k	0,91 ^{**}	0,73 [*]	-	-	-	-	-
a	0,42 ^{ns}	-	-	-	-	-	-
Solos menos intemperizados							
Argila	0,97 ^{**}	0,68 ^{ns}	0,96 ^{**}	0,26 ^{ns}	0,99 ^{**}	0,00 ^{ns}	-0,94 ^{**}
P-rem	-0,99 ^{**}	-0,83 ^{**}	-0,99 ^{**}	-0,49 ^{ns}	-0,89 ^{**}	-0,13 ^{ns}	-
Fe _d	0,10 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,03 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	-	-
EU	0,93 ^{**}	0,60 ^{ns}	0,91 ^{**}	0,14 ^{ns}	-	-	-
n	0,44 ^{ns}	0,59 ^{ns}	0,52 ^{ns}	-	-	-	-
k	0,99 ^{**}	0,80 [*]	-	-	-	-	-
a	0,77 [*]	-	-	-	-	-	-
Todos os solos							
Argila	0,86 ^{**}	0,27 ^{ns}	0,81 ^{**}	0,22 ^{ns}	0,86 ^{**}	0,42 ^{ns}	-0,82 ^{**}
P-rem	-0,96 ^{**}	-0,56 [*]	-0,96 ^{**}	-0,44 ^{ns}	-0,74 ^{**}	-0,50 [*]	-
Fe _d	0,47 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,54 [*]	0,49 [*]	0,08 ^{ns}	-	-
EU	0,83 ^{**}	0,09 ^{ns}	0,70 ^{**}	0,02 ^{ns}	-	-	-
n	0,35 ^{ns}	0,88 ^{**}	0,62 ^{**}	-	-	-	-
k	0,94 ^{**}	0,66 ^{**}	-	-	-	-	-
a	0,40 ^{ns}	-	-	-	-	-	-

⁽¹⁾ Parâmetros da isoterma de Langmuir: CMAP é a capacidade máxima de adsorção e a é a constante relacionada à energia de adsorção de P ao solo. ⁽²⁾ Constantes da isoterma de Freundlich. ⁽³⁾ Equivalente de umidade. ⁽⁴⁾ Oxi-hidróxidos de Fe livre extraído por ditionito-citrato-bicarbonato. ⁽⁵⁾ Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000). ns, * e **: não significativo, significativo a 5 e a 1 %, respectivamente.

características relacionadas ao FCP tanto no grupo de solos mais intemperizados quanto no grupo de solos menos intemperizados. As correlações obtidas entre essa característica e a CMAP (Quadro 3) sugerem que a mesma fornece uma estimativa da superfície disponível de adsorção.

Para as variáveis CMAP, P-rem e k, os coeficientes de correlação com outras características do solo que refletem o FCP foram maiores dentro do grupo de solos menos intemperizados e menores dentro do grupo de solos mais intemperizados (Quadro 3). Na correlação entre P-rem e teor de argila, encontraram-se o valor de $r = -0,63^{ns}$ para os solos mais intemperizados e $r = -0,94^{**}$ para os solos menos intemperizados (Quadro 3), indicando que, ao contrário dos solos mais intemperizados, nos solos menos intemperizados provavelmente a mineralogia da fração argila exerceu menor influência no FCP.

CONCLUSÕES

1. A isoterma de Langmuir ajustada por meio da técnica de regressão não linear apresentou melhor ajuste aos dados observados, em comparação a este modelo ajustado por meio da técnica de linearização.

2. A capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) dos solos representativos do Estado da Paraíba variou de $0,0360 \text{ mg g}^{-1}$ no Neossolo Regolítico, com 30 g kg^{-1} de argila, a $0,4353 \text{ mg g}^{-1}$ no Vertissolo Háptico com teor de argila igual a 430 g kg^{-1} .

3. Os valores de CMAP dos solos mais intemperizados apresentaram correlação elevada com os valores de P remanescente ($r = -0,95^{**}$), teor de oxi-hidróxido de Fe livre ($r = 0,90^{**}$) e equivalente de umidade ($r = 0,88^{**}$), mas não se correlacionaram com o teor de argila ($r = 0,64^{ns}$). Dentro do grupo de solos menos intemperizados, os valores de CMAP correlacionaram-se com os valores de P remanescente ($r = -0,99^{**}$), equivalente de umidade ($r = 0,93^{**}$) e teor de argila ($r = 0,97^{**}$), mas não se correlacionaram com o teor de oxi-hidróxido de Fe livre ($r = 0,10^{ns}$).

LITERATURA CITADA

- AGBENIN, J.O. Extractable iron and aluminum effects on phosphate sorption in a savannah Alfisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67:589-595, 2003.
- ALVAREZ V., V.H. & FONSECA, D.M. Determinação de doses de fósforo para determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios em casa de vegetação. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:49-55, 1990.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. *B. Inf. SBCS*, 25:27-32, 2000.
- ANDRADE, F.V.; MENDONÇA, E.S.; ALVAREZ V., V.H. & NOVAIS, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1003-1011, 2003.
- BAHIA FILHO, A.F.C. Índices de disponibilidade de fósforo em Latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1982. 179p. (Tese de Doutorado)
- BERTON, R.S. & PRATT, P.F. Evaluation of phosphorus requirement by the sorption isotherm technique in soils amended with organic materials. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:199-206, 1997.
- BOSCHETTI, A.N.G.; QUINTERO, G.C.E. & BENAVIDEZ, Q.R.A. Caracterização do fator capacidade de fósforo em solos de Entre Rios, Argentina. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:95-99, 1998.
- BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, 21:73-85, 1974.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Escritório de Pesquisas e Experimentação. Equipe de pedologia e fertilidade do solo. I. Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do estado da Paraíba. II. Interpretação para uso agrícolas dos solos do Estado da Paraíba. Rio de Janeiro, 1972. 683p. (Boletim Técnico,15; SUDENE. Serie Pedológica, 8)
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *R. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, 5:229-234, 2001.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- ERNANI, P.R.; FIGUEIREDO, O.R.A.; BECEGATO, V. & ALMEIDA, J.A. Decréscimo da retenção de fósforo no solo pelo aumento do pH. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:159-162, 1996.
- FALCÃO, N.P.S. & SILVA, J.R.A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. *R. Acta Amaz.*, 34:337-342, 2004.
- GODINHO, V.P.C.; SAMPAIO, R.A.; ALVAREZ V., V.H. & RUIZ, H.A. Adsorção de fosfato em três solos da região semi-árida do Rio Grande do Norte. *Pesq. Agropec. Bras.*, 32:819-823, 1997.
- GUILHERME, L.R.G.; RENÓ, N.B.; MACHADO, R.A.F.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Sorção de fósforo em solos de várzea. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., 1993, Goiânia. Anais. Goiânia, Sociedade Brasileira Ciência do Solo, 1993. CD ROM.
- HARTER, R.D. Curves-fit errors in Langmuir adsorption maxima. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:749-752, 1984.
- HEPPER, E.N.; HEVIA, G.G. & BUSCHIAZZO, D.E. Adsorción de fósforo y su relación con los parámetros edáficos en una climotoposecuencia de la región semiárida pampeana central Argentina. *Agrochimica*, 39:26-32, 1995.
- KUO, S. Phosphate sorption implications on phosphate soil tests and uptake by corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:131-135, 1990.

- LIMA, H.N. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 176p. (Tese de Doutorado)
- LÓPEZ CAMELO, L.G.; HEREDIA, O.S.; NERVI, A. & SESE, Z.M. Adsorción de fósforo em algunos suelos argentinos. I- Condiciones experimentales e isoterma de adsorción. R. Fac. Agron., 5:165-174, 1984.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- MENDOZA, R.E. Isotermas de adsorción de fósforo en suelos argentinos. II- Aplicabilidad de las isotermas e interrelación de sus parâmetros com variáveis de suelo y planta. Ci. Suelo, 2:117-124, 1986.
- MOREIRA, F.L.M.; MOTA, F.O.B.; CLEMENTE, C.A.; AZEVEDO, B.M. & BOMFIM, G.V. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. R. Ci. Agron., 37:7-12, 2006.
- MOTTA, P.E.F.; CURTI, N.; SIQUEIRA, J.O.; RAIJ, B.van; FURTINI NETO, A.E. & LIMA, J.M. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: Influência da mineralogia e histórico de uso. R. Bras. Ci. Solo, 26:349-359, 2002.
- MOUGHLI, L.; WESTFALL, D.G. & ALI BOUKHIAL. Use of adsorption and buffer capacity in soil testing for phosphorus. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 24:1959-1974, 1993.
- MUNIZ, A.S.; NOVAIS, R.F.; FREIRE, F.M.; NEVES, J.C.L. & BARROS, N.F. Disponibilidade de fósforo e recomendação de adubação avaliadas por meio de extratores químicos e do crescimento de soja em amostras de solo com diferentes valores do fator capacidade. R. Ceres, 34:125-151, 1987.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- OLIVEIRA, F.H.T.; LEAL, J.V.; SANTOS, D.J.; FARIAS, D.R. & ARRUDA, J.A. Banco de Solos Representativos do Estado da Paraíba. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 16., 2006, Aracaju. Anais... Aracaju, Sociedade Brasileira Ciência do Solo, 2006. CD-ROM.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 21:144-149, 1957.
- PEREIRA, J.R. & FARIA, C.M.B. Sorção de fósforo em alguns solos do Semi-árido do Nordeste brasileiro. Pesq. Agropec. Bras., 33:1179-1184, 1998.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; COSTA, L.M.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I. & IBRAIMO, M.M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba, Minas Gerais. R. Bras. Ci. Solo, 28:953-964, 2004.
- SATO, S. & COMERFORD, N.B. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid Brazilian Ultisol. R. Bras. Ci. Solo, 29:685-694, 2005.
- SILVA, J.R.T. Solos do Acre: Caracterização física, química e mineralógica e adsorção de fosfato. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 117p. (Tese de Doutorado)
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of South-Western Australia. Austr. J. Soil Res., 29:603-618, 1991.
- SINGH, R.; MÖLLER, M.R.F. & FERREIRA, W.A. Características da sorção do fósforo relacionadas com propriedades selecionadas de solos dos trópicos úmidos da Amazônia. R. Bras. Ci. Solo, 7:233-241, 1983.
- SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. & ALLEONI, L.R.F. Modelos descritivos da adsorção de íons em solos. B. Inf. SBCS, 31:46-50, 2006.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. New York, Oxford University, 1984. 234p.
- STUMM, W. Chemistry on the solid-water interface. New York, J. Wiley, 1992. 428p.
- TAYLOR, R.W.; BLEMA, W.F. & TU, S.I. On the Langmuir phosphate adsorption maximum. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 27:2713-2722, 1996.
- TUCCI, C.A.F. Disponibilidade de fósforo em solos da Amazônia. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1991. 142p. (Tese de Doutorado)
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G. & ANJOS, L.H.C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. Bragantia, 62:11-118, 2003.